

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-073197

(43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.Cl.

C30B 29/38  
C30B 25/18

(21)Application number : 2001-265927

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 03.09.2001

(72)Inventor : KOIKE MASAYOSHI  
WATANABE HIROSHI

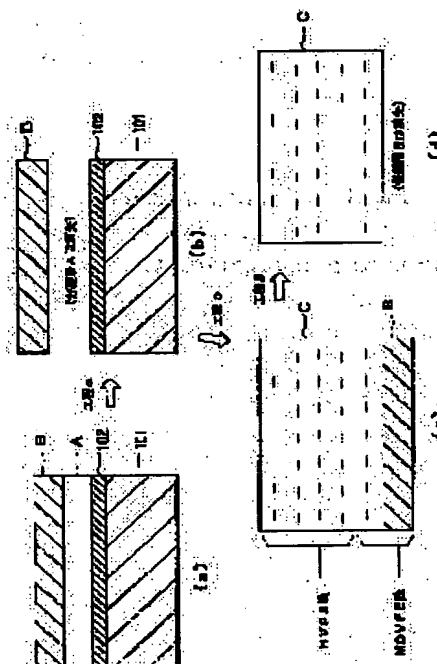
## (54) METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR CRYSTAL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a good quality semiconductor crystal independent of a ground substrate.

**SOLUTION:** In a separation layer dissipation process  $\alpha$ , the temperature of a reaction chamber (heat treatment temperature  $T_x$ ) is elevated to about 1,000° C and a protection layer B having a film thickness of about 10  $\mu$ m is separated from a ground substrate side (a sapphire substrate 101 having a buffer layer 102) by pyrolytically decomposing (vaporizing) a separation layer A. Such a separation is caused by a result that since the temperature of the layer A decomposition is that of film formation (about 650° C) of the layer B or higher but not higher than the film formation temperature (about 1,000° C) of a semiconductor crystal layer C, the layer A is dissipated (vaporized) by a pyrolysis. By such a process, the semiconductor crystal having a cross-sectional structure shown in Fig. 2 (b) is obtained.

Accordingly, by using the layer B independent of the ground substrate side as a new crystal growth substrate, the high quality semiconductor crystal layer C (GaN single crystal) can be obtained without dislocation or crack coming up with a stress caused by the differences of lattice constant and thermal expansion coefficient between the layer C and the ground substrate side.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-73197

(P2003-73197A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>C 3 0 B 29/38  
25/18

識別記号

F I

C 3 0 B 29/38  
25/18

テーマコード(参考)

D 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-265927(P2001-265927)

(22) 出願日 平成13年9月3日(2001.9.3)

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地

(72) 発明者 小池 正好

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 渡辺 大志

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内

(74) 代理人 100087723

弁理士 藤谷 修

最終頁に続く

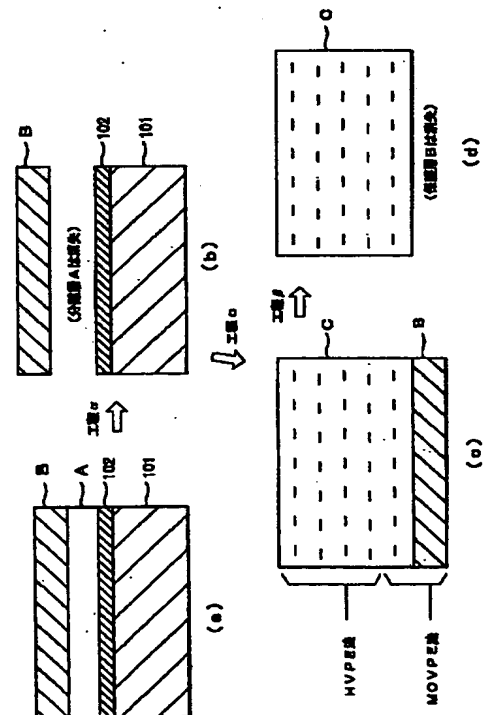
## (54) 【発明の名称】 半導体結晶の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 下地基板から独立した良質の半導体結晶を得ること。

【解決手段】 分離層消失工程αでは、反応室の温度（熱処理温度 $T_X$ ）を約1000℃まで昇温し、分離層Aを熱分解（気化）することにより、下地基板側（バッファ層102を有するサファア基板101）から膜厚約10μmの保護層Bを分離する。この分離は、この分離層Aの分解温度が、保護層Bの成膜温度（約650℃）以上であり、かつ、半導体結晶層Cの成膜温度（約1000℃）以下であるために、分離層Aが熱分解により消失（気化）することにより起る。以上の製造工程により、図2（b）に示す断面構造を有する半導体結晶が得られる。したがって、下地基板側から独立したこの保護層Bを新たな結晶成長基板とすれば、下地基板側との格子定数差や熱膨張係数差等に起因する応力に伴う転位やクラックが発生せず、高品質な半導体結晶層C（Ga<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>単結晶）が得られる。

10



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下地基板上に III族窒化物系化合物半導体から成る半導体結晶を成長させ、前記下地基板から独立した良質の半導体結晶を得る方法であって、

III族窒化物系化合物半導体から成る目的の半導体結晶層Cを積層する単結晶成長工程cよりも前に実施する工程として、

前記半導体結晶層Cに対して結晶成長面を供する III族窒化物系化合物半導体から成る保護層Bと前記下地基板との間に積層された III族窒化物系化合物半導体から成る分離層Aを熱処理により蒸発させる分離層消失工程αを有することを特徴とする半導体結晶の製造方法。

【請求項2】 前記 III族窒化物系化合物半導体は、  
「 $Al_{1-x-y}Ga_yIn_xN$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq 1-x-y \leq 1$ 」

より形成されていることを特徴とする請求項1に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項3】 前記下地基板として、サファイア、スピネル、酸化マンガ、酸化ガリウムリチウム ( $LiGaO_2$ )、硫化モリブデン ( $MoS$ )、シリコン ( $Si$ )、炭化シリコン ( $SiC$ )、 $AlN$ 、 $GaAs$ 、 $InP$ 、 $GaP$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、又は $MgAl_2O_4$ を用いたことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項4】 前記分離層消失工程αにおける前記熱処理の温度 $T_X$ と、

前記半導体結晶層Cの結晶成長温度 $T_C$ と、

前記保護層Bの結晶成長温度 $T_B$ との大小関係を「 $T_B < T_X \leq T_C$ 」としたことを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項5】 前記保護層Bのインジウム ( $In$ ) 組成比を前記分離層Aのインジウム ( $In$ ) 組成比よりも小さくしたことを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項6】 前記半導体結晶層Cとして、窒化ガリウム ( $GaN$ ) を  $900^\circ C \sim 1100^\circ C$  で結晶成長させることを特徴とする請求項1乃至請求項5の何れか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項7】 前記保護層Bとして、「 $Ga_{1-x}In_xN$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$ )」を結晶成長させることを特徴とする請求項1乃至請求項6の何れか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項8】 前記分離層Aとして、「 $Ga_{1-x}In_xN$  ( $0.05 \leq x \leq 1.0$ )」を結晶成長させることを特徴とする請求項1乃至請求項7の何れか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項9】 前記分離層消失工程αにおける前記熱処理の温度 $T_X$ を  $700^\circ C$  以上、 $1100^\circ C$  以下としたことを特徴とする請求項1乃至請求項8の何れか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

2

【請求項10】 前記単結晶成長工程cよりも後に実施する工程として、

前記保護層Bを熱処理により蒸発させる保護層消失工程βを有することを特徴とする請求項1乃至請求項9の何れか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項11】 前記保護層消失工程βにおける前記熱処理の温度を  $900^\circ C$  以上、 $1200^\circ C$  以下としたことを特徴とする請求項10に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項12】 前記分離層消失工程αよりも前に実施する工程として、

前記分離層消失工程αにおける熱分解から前記保護層Bを保護するキャップ層を前記保護層Bの上に積層しておくキャップ層積層工程を有することを特徴とする請求項1乃至請求項11の何れか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項13】 前記キャップ層として、前記半導体結晶層Cと略同組成の III族窒化物系化合物半導体を用いた前記半導体結晶層Cの結晶成長温度 $T_C$ よりも低い成長温度で結晶成長させることを特徴とする請求項12に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項14】 前記キャップ層として、窒化ガリウム ( $GaN$ ) を  $800^\circ C \sim 1000^\circ C$  の成長温度で結晶成長させることを特徴とする請求項12又は請求項13に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項15】 前記単結晶成長工程cの全体若しくは遅くとも途中以降の結晶成長を、それまで実施していた結晶成長法よりも結晶成長速度の速い第2の結晶成長法で実施することを特徴とする請求項1乃至請求項14の何れか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項16】 前記分離層Aの結晶成長温度 $T_A$ 、又は、前記保護層Bの結晶成長温度 $T_B$ を  $400^\circ C \sim 900^\circ C$  としたことを特徴とする請求項1乃至請求項15の何れか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項17】 前記分離層Aの結晶成長温度 $T_A$ と、前記保護層Bの結晶成長温度 $T_B$ との大小関係を「 $T_A \leq T_B$ 」としたことを特徴とする請求項1乃至請求項16の何れか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、下地基板上に III族窒化物系化合物半導体から成る半導体結晶を成長させ、下地基板から独立した良質の半導体結晶を得る方法に関する。また、本発明は、LED等に代表される各種の半導体素子の結晶成長基板の製造等に適用することができる。

【0002】

【従来の技術】 下地基板上に III族窒化物系化合物半導体から成る半導体結晶を成長させ、その下地基板から独立した半導体結晶を得る従来技術としては、例えば、公開特許公報「特開7-202265：III族窒化物半

3

導体の製造方法」に記載されている湿式エッチングによる方法や、或いは、サファイア基板上にHVPE法等により厚膜のGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N(目的の半導体結晶)を成長させ、レーザー照射や研磨等によりサファイア基板を取り除く方法等が一般に知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来技術においては、下地基板(例:サファイア等)とIII族窒化物系化合物半導体との間の熱膨張率差や格子定数差等に起因して、結晶成長工程完了後の降温時等に目的の単結晶(例:Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N等)に応力が加わり、目的の単結晶に転位やクラックが多数発生するという問題がある。また、厚膜成長の場合には、成長中にさえ目的の単結晶にクラックが入り、部分的に小片剥離が発生する等の問題が非常に生じ易い。

【0004】本発明は、上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的は、下地基板から独立した良質の半導体結晶を得ることである。

【0005】

【課題を解決するための手段、並びに、作用及び発明の効果】上記の課題を解決するためには、以下の手段が有効である。即ち、第1の手段は、下地基板上にIII族窒化物系化合物半導体から成る半導体結晶を成長させ、下地基板から独立した良質の半導体結晶を得る製造工程において、III族窒化物系化合物半導体から成る目的の半導体結晶層Cを積層する単結晶成長工程cよりも前に実施する工程として、半導体結晶層Cに対して結晶成長面を供するIII族窒化物系化合物半導体から成る保護層Bと下地基板との間に積層されたIII族窒化物系化合物半導体から成る分離層Aを熱処理により蒸発させる分離層消失工程αを設けることである。

【0006】即ち、例えば、サファイア等から成る下地基板とGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N膜等から成る目的の半導体結晶層Cの間に、Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N等から成る分離層AとGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N等から成る保護層Bを成長させておく等の手段が考えられる。例えば、これらの様な構成によれば、分離層Aが熱分解により蒸発する温度を保護層Bが熱分解により蒸発する温度よりも十分に低くできるので、分離層Aのみを昇温により熱分解することが可能となる。このため、半導体結晶層Cの成膜前に分離層Aのみを熱分解により消失させることができるため、半導体結晶層Cが下地基板から受ける応力等の悪影響を防止して半導体結晶層Cを成長させることができる。即ち、独立した保護層B上に成長する半導体結晶層Cは、格子定数差や熱膨張係数差に基づく応力等の下地基板からの影響を受けない。

【0007】これらの作用により、膜厚の半導体結晶層C(例:Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N膜等)の成膜前に、下地基板を保護層Bから分離できるので、格子定数差や熱膨張係数差等による転位やクラックが発生せず、高品質な半導体結晶層C

4

が得られる。この様にして得られる膜厚の半導体結晶層C(例:Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N膜等)は、例えば半導体素子の結晶成長基板等として大いに利用できるため、その産業上の利用価値は大きい。また、上記の製造方法は、結晶成長工程のみで実施可能なため、レーザー照射、研磨等の工程が不要となる。このため、下地基板は研磨や破損等されずにそのまま残るので、上記の製造方法によれば、下地基板の再利用も可能となる。

【0008】また、第2の手段は、上記の第1の手段において、上記のIII族窒化物系化合物半導体を「A<sub>1-xy</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>x</sub>N<sub>z</sub>; 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ 1-x-y ≤ 1」より形成することである。

【0009】ただし、ここで言う「III族窒化物系化合物半導体」一般には、2元、3元、又は4元の「A<sub>1-xy</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>x</sub>N<sub>z</sub>; 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ 1-x-y ≤ 1」成る一般式で表される任意の混晶比の半導体が含まれ、更に、p型或いはn型の不純物が添加された半導体も、本明細書の「III族窒化物系化合物半導体」の範疇とする。また、上記のIII族元素(A<sub>1</sub>, Ga, In)の内の少なくとも一部をボロン(B)やタリウム(Tl)等で置換したり、或いは、窒素(N)の少なくとも一部をリン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)等で置換したりした半導体等もまた、本明細書の「III族窒化物系化合物半導体」の範疇とする。また、上記のp型の不純物としては、例えば、マグネシウム(Mg)や、或いはカルシウム(Ca)等を添加することができる。また、上記のn型の不純物としては、例えば、シリコン(Si)や、硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)、或いはゲルマニウム(Ge)等を添加することができる。また、これらの不純物は、同時に2元素以上を添加しても良いし、同時に両型(p型とn型)を添加しても良い。尚、本明細書においては、上記の「III族窒化物系化合物半導体」のことを単に「III族窒化物」等と言う場合がある。

【0010】また、第3の手段は、上記の第1又は第2の手段の下地基板として、サファイア、スピネル、酸化マンガン、酸化ガリウムリチウム(LiGaO<sub>2</sub>)、硫化モリブデン(MoS)、シリコン(Si)、炭化シリコン(SiC)、AlN、GaAs、InP、GaP、MgO、ZnO、又はMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いることである。

【0011】これらの下地基板の材料としては、上記の分離層消失工程αにおける熱処理の温度に耐え得る材料であれば何でも良く、III族窒化物系化合物半導体に対する、公知或いは任意の結晶成長基板を使用することができる。

【0012】また、第4の手段は、上記の第1乃至第3の何れか1つの手段において、分離層消失工程αにおける熱処理の温度T<sub>x</sub>と、半導体結晶層Cの結晶成長温度

5

$T_c$ と、保護層Bの結晶成長温度 $T_B$ との大小関係を「 $T_B < T_X \leq T_c$ 」とすることである。

【0013】この分離層Aの分解温度( $T_X$ )は、分離層Aや保護層Bの組成等を調整することにより、保護層Bの成膜温度( $T_B$ )と半導体結晶層Cの成膜温度( $T_c$ )の間の温度に設定することができる。そして、この様な設定によれば、半導体結晶層Cの成膜開始までに、分離層Aは必然的な昇温処理に伴う熱分解により必然的に消失できるので、下地基板からの応力等による悪影響を自動的に防止しつつ半導体結晶層Cを成長させることができる。

【0014】また、第5の手段は、上記の第1乃至第4の何れか1つの手段において、保護層Bのインジウム(In)組成比を分離層Aのインジウム(In)組成比よりも小さくすることである。即ち、例えば、半導体結晶の組成「 $In_x Ga_{1-x} N$ 」において、保護層Bのインジウム(In)組成比 $x_1$ を0.2程度とし、分離層Aのインジウム(In)組成比 $x_2$ を0.5程度( $> x_1$ )にする等の設定が良い。例えば、この様なインジウム(In)組成比 $x_1$ 、 $x_2$ の設定により、分離層消失工程 $\alpha$ において、分離層Aのみを十分に消失させ、かつ、保護層Bを良質或いは安定に残留させることができる。

【0015】また、第6の手段は、上記の第1乃至第5の何れか1つの手段において、上記の半導体結晶層Cとして、窒化ガリウム(GaN)を900℃～1100℃で結晶成長させることである。半導体結晶層Cのより具体的な組成としては、半導体の結晶成長基板等に最適で非常に有用な窒化ガリウム(GaN)が、今のところ産業上最も利用価値が高いものと考えられる。また、1000℃前後で窒化ガリウム(GaN)を結晶成長させることにより、最も品質の高い単結晶を得ることができる。ただし、AlGaNや、或いはAlGaInN等についても、勿論産業上の利用価値は大きいので、半導体結晶層Cのより具体的な組成としてこれらを選択しても良い。

【0016】また、第7の手段は、上記の第1乃至第6の何れか1つの手段における保護層Bとして、「 $Ga_{1-x} In_x N$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$ )」を結晶成長させることである。より望ましくは、保護層Bのインジウム(In)組成比 $x$ は、0.05～0.5程度が良い。

【0017】また、更に望ましくは、分離層Aのインジウム(In)組成比や分離層消失工程 $\alpha$ における熱処理温度等にも依存するが、概ね $x$ の値は0.1～0.3程度が理想的と考えられる。例えば、この様なインジウム(In)組成比の設定により、分離層消失工程 $\alpha$ において、保護層Bを良質或いは安定に残留させることができる。ただし、保護層BはGaNから形成することも十分に可能である。

【0018】また、保護層Bの膜厚は、0.1～100 $\mu$ m程度が良く、更に望ましくは、保護層Bの膜厚

6

は、5～20 $\mu$ m程度が良い。この厚さが厚過ぎると必要以上に結晶成長時間を要することになり望ましくない。また、この厚さが薄過ぎると、基板取り出し工程等で保護層Bをハンドリングする際に、保護層Bが破断或いは損傷され易くなるため望ましくない。

【0019】また、第8の手段は、上記の第1乃至第7の何れか1つの手段における分離層Aとして、「 $Ga_{1-x} In_x N$  ( $0.05 \leq x \leq 1.0$ )」を結晶成長させることである。より望ましくは、分離層Aのインジウム(In)組成比 $x$ は、0.3～0.7程度が良い。

【0020】また、更に望ましくは、保護層Bのインジウム(In)組成比や分離層消失工程 $\alpha$ における熱処理温度等にも依存するが、概ね $x$ の値は0.4～0.6程度が理想的と考えられる。例えば、この様なインジウム(In)組成比の設定により、分離層消失工程 $\alpha$ において、分離層Aを十分に消失させることができる。

【0021】また、分離層Aの膜厚は、0.1～100 $\mu$ m程度が良く、更に望ましくは、分離層Aの膜厚は、5～20 $\mu$ m程度が良い。この厚さが厚過ぎると必要以上に結晶成長時間を要することになり望ましくない。また、この厚さが薄過ぎると、下地基板(例：サファイア)と保護層Bとを確実に分離できなくなる場合が生じ得る等の都合により望ましくない。

【0022】また、第9の手段は、上記の第1乃至第8の何れか1つの手段において、分離層消失工程 $\alpha$ における熱処理の温度 $T_X$ を700℃以上、1100℃以下とすることである。この温度 $T_X$ の最適値は、各半導体層A、B、Cの組成等にも依存するが、熱処理時間を短くすると共に保護層Bの結晶性を維持するために、温度 $T_X$ は概ね半導体結晶層Cの結晶成長温度 $T_c$ と同程度か或いは1000℃前後が最も望ましいものと考えられる。

【0023】また、第10の手段は、上記の第1乃至第9の何れか1つの手段において、単結晶成長工程 $c$ よりも後に実施する工程として、保護層Bを熱処理により蒸発させる保護層消失工程 $\beta$ を設けることである。例えば、GaN等から成る半導体結晶層Cの結晶成長後に、保護層Bの分解温度(例：1100～1200℃程度)まで反応室を昇温すれば、保護層Bをも消失させることができ、よって半導体結晶層Cだけが残るため、単一層から成る独立した半導体単結晶を得ることができる。ただし、単結晶成長工程 $c$ 実施後、必ずしも保護層Bを除去する必要は無い。即ち、この保護層消失工程 $\beta$ を本発明の製造工程中に設けるか否かの是非は、最終的に形成される半導体素子の構造、機能、性能、用途、単価等の各種の要件に照らして総合的に判断すれば良い。

【0024】また、第11の手段は、上記の第10の手段において、保護層消失工程 $\beta$ における熱処理の温度を900℃以上、1200℃以下とすることである。この熱処理温度の最適値は、保護層Bや半導体結晶層Cの組

7

成等に依存するが、上記の温度範囲内で半導体結晶層Cに対するダメージを抑制しつつ保護層Bを比較的効率よく消失させることができる。

【0025】上記の熱処理温度が高過ぎると、半導体結晶層Cに対するダメージが大きくなり、結晶性の良い半導体結晶が得られない。また、上記の熱処理温度が低過ぎると、保護層Bを確実に消失させることが困難となるか、消失させるための時間が長くなってしまい望ましくない。例えば、半導体結晶層CをGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>から形成し、保護層Bのインジウム(In)組成比xを0.2前後にした場合、保護層消失工程βにおける熱処理の温度は1150℃程度が望ましい。この様な温度設定により、半導体結晶層Cの結晶性を良好に維持しつつ、保護層Bを十分に消失させることができる。

【0026】また、第12の手段は、上記の第1乃至第11の何れか1つ手段における、分離層消失工程αよりも前に実施する工程として、分離層消失工程αにおける熱分解から保護層Bを保護するキャップ層を保護層Bの上に積層しておくキャップ層積層工程を設けることである。

【0027】このキャップ層の組成、成長温度及び膜厚は、半導体結晶層Cの結晶成長が開始される時点までに、このキャップ層が熱分解作用により丁度過不足無く消失される様に設定しておくことが望ましい。この様なキャップ層の積層及び消失により、熱処理等の高温下において、保護層Bの表面、即ち半導体結晶層Cの結晶成長面の結晶性を十分良質に維持しておくことができる。したがって、半導体結晶層Cをより確実に良質な単結晶にすることができる。また、キャップ層の組成を半導体結晶層Cの組成と略同じ組成に設定しておく方法も有効である。これにより、キャップ層の一部が完全に消失し切らずに、保護層B上に一部残った場合にも、高品質の半導体結晶層Cの結晶成長を開始することが可能或いは容易となる。

【0028】尚、この様なキャップ層に幾らか関連する文献としては、例えば、公開特許公報「特開平11-68159：3族窒化物半導体素子の製造方法」等があり、本文献には、本発明の上記のキャップ層に関連する基本的な作用原理が、より一般的に記載されている。

【0029】また、第13の手段は、上記の第12の手段において、キャップ層として、半導体結晶層Cと略同組成のIII族窒化物系化合物半導体を半導体結晶層Cの結晶成長温度 $T_c$ よりも低い成長温度で結晶成長させることである。また、第14の手段は、上記の第12又は第13の手段において、キャップ層として、窒化ガリウム(GaN)を800℃～1000℃の成長温度で結晶成長させることである。例えば、これらの方法によっても、上記の第12の手段を順調或いは良好に実施することが可能である。

【0030】また、第15の手段は、上記の第1乃至第

8

14の何れか1つの手段において、単結晶成長工程cの全体若しくは遅くとも途中で以降の結晶成長を、それまで実施していた結晶成長法(例：MOVPE法等)よりも結晶成長速度の速い第2の結晶成長法(例：HVPE法)で実施することである。

【0031】例えば、半導体結晶層Cがある程度の厚さ(例：約10～50μm)に形成されるまでは、良質の単結晶を成長させ易い結晶成長法(例：MOVPE法等)を採用し、その後は、膜厚を効率よく成長させることが容易な結晶成長法(例：HVPE法)を採用すれば、短時間に結晶性の良質な厚膜(例：約100～200μm)の半導体結晶を得ることが可能となる。

【0032】また、第16の手段は、上記の第1乃至第15の何れか1つの手段において、分離層Aの結晶成長温度 $T_A$ 、又は、保護層Bの結晶成長温度 $T_B$ を400℃～900℃とすることである。これらの温度設定により、目的の半導体結晶層Cに成長面を供する保護層Bの結晶性を良質にすることができる。また、これらの半導体層A、Bの結晶成長温度は、450℃～700℃程度がより望ましい。

【0033】更に詳しくは、分離層Aの成長温度は、分離層Aのインジウム組成比xが0.4～0.6程度の場合、500℃～700℃程度がより望ましい。また、分離層Bの成長温度は、分離層Bのインジウム組成比xが0.1～0.3程度の場合、600℃～800℃程度がより望ましい。この様な温度設定により、所望のインジウム組成比の単結晶膜を高品質に形成でき、且つ、分離層消失工程αにおいて、保護層Bを良質或いは安定に残留させることができる。

【0034】また、第17の手段は、上記の第1乃至第16の何れか1つの手段において、分離層Aの結晶成長温度 $T_A$ と、保護層Bの結晶成長温度 $T_B$ との大小関係を「 $T_A \leq T_B$ 」とすることである。即ち、例えば、分離層Aの結晶成長温度 $T_A$ を500℃程度にし、保護層Bの結晶成長温度 $T_B$ を650℃程度にすると、結晶性の良質な単結晶(半導体結晶層C)が得られる場合が少なくなる。また、これらの結晶成長温度 $T_A$ 、 $T_B$ は更に接近していても良い。これらの温度設定により、保護層Bの構造を分離層Aの構造よりも分離層消失工程中の熱処理過程においてより安定にすることができる。以上の本発明の手段により、前記の課題を効果的、或いは合理的に解決することができる。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。

(第1実施例) 本発明の第1実施例においては、III族窒化物系化合物半導体(GaN)から成る目的の半導体結晶層Cを積層する単結晶成長工程cの途中まで(半導体結晶層Cが約30μmの膜厚に成長するまでの前半)

10

20

30

40

50

9

をMOVPE法で実施し、その後の半導体結晶層Cの積層（半導体結晶層Cが約150 $\mu$ mの膜厚に成長するまでの後半）をHVPE法で実施する。

【0036】図1は、本第1実施例における単結晶成長工程c（上記の前半）に至るまでの反応室の温度変化を示すグラフである。本グラフ中における記号aは第1のIII族窒化物半導体（Ga<sub>0.50</sub>In<sub>0.50</sub>N）より成る分離層Aを結晶成長（MOVPE法）により積層する「分離層積層工程」を示しており、また、記号bは第2のII族窒化物半導体（Ga<sub>0.80</sub>In<sub>0.20</sub>N）より成る保護層Bを結晶成長（MOVPE法）により積層する「保護層積層工程」を、更に記号cは第3のIII族窒化物半導体、即ち、GaNから成る目的の半導体結晶層Cを結晶成長（MOVPE法）により積層する「単結晶成長工程」をそれぞれ示している。また、記号 $\alpha$ は、上記の分離層Aを熱処理（昇温）により気化させる「分離層消失工程」を示している。

【0037】図2は、本第1実施例における各主要工程前後のIII族窒化物半導体の積層構成を表す断面図である。以下、図1及び図2を用いて、本第1実施例における目的のGaN単結晶（半導体結晶層C）の製造工程について、順を追って説明する。

#### 【0038】1. クリーニング工程

まず最初に、反応室を排気し、サファイア基板101が装着されたサセプタを約1000℃まで昇温することにより、サファイア基板101の結晶成長面をクリーニングする。

#### 【0039】2. MOVPE法（分離前）

##### （1）バッファ層成膜工程

次に、サファイア基板101の結晶成長面上にAlNより成るバッファ層102を約500Å成膜する。この時の結晶成長温度は約420℃とする。

##### （2）分離層積層工程a

次に、第1のIII族窒化物半導体（Ga<sub>0.50</sub>In<sub>0.50</sub>N）より成る膜厚約10 $\mu$ mの分離層Aを積層する。この時の結晶成長温度T<sub>A</sub>は約500℃とする。

##### （3）保護層積層工程b

次に、第2のIII族窒化物半導体（Ga<sub>0.80</sub>In<sub>0.20</sub>N）より成る膜厚約10 $\mu$ mの保護層Bを積層する。この時の結晶成長温度T<sub>B</sub>は約650℃とする。以上の製造工程により、図2（a）に示す断面構造を有する半導体結晶が得られる。

#### 【0040】3. 分離層消失工程 $\alpha$

次に、排気処理後、反応室の温度（熱処理温度T<sub>X</sub>）を約1000℃まで昇温し、上記の分離層Aを気化させることにより、バッファ層102を有するサファイア基板101から膜厚約10 $\mu$ mの保護層Bを分離する。この分離層Aの分解温度は、保護層Bの成膜温度（約650℃）以上であり、半導体結晶層Cの成膜温度（約1000℃）以下であるため、分離層Aは熱分解により消失

10

（気化）し、保護層Bは下地基板（サファイア基板101）から分離される。以上の製造工程により、図2

（b）に示す断面構造を有する半導体結晶が得られる。

#### 【0041】4. 下地基板取り出し工程

次に、反応室を略常温まで降温することにより、バッファ層102を有するサファイア基板101（下地基板）と膜厚約10 $\mu$ mの保護層Bを冷却し、サファイア基板101を反応室から取り出す。

#### 【0042】5. 単結晶成長工程

##### （1）排気・昇温工程

次に、反応室を排気し、約1000℃（半導体結晶層Cの結晶成長温度T<sub>C</sub>）まで昇温する。

##### （2）単結晶成長工程c（前半）

次に、MOVPE法により、GaNから成る目的の半導体結晶層Cの一部（膜厚約30 $\mu$ m）を積層する。

##### （3）単結晶成長工程c（後半）

その後、HVPE法（第2の結晶成長法）により、上記の膜厚約30 $\mu$ mのGaN単結晶（半導体結晶層Cの一部）を基板として、上記の半導体結晶層Cが約150 $\mu$ mに成長するまで結晶成長を実施する。この時の結晶成長温度は1000℃程度で良い。以上の製造工程により、図2（c）に示す断面構造を有する半導体結晶が得られる。

#### 【0043】6. 保護層消失工程 $\beta$

その後、保護層Bの分解温度（約1150℃程度）まで昇温することにより、保護層Bを熱分解（気化）により消失させる。これにより、半導体結晶層C（GaN層）だけが残るため、独立したGaN基板を得ることができる。以上の製造工程により、図2（d）に示す断面構造を有する半導体結晶が得られる。ただし、本工程 $\beta$ は省略しても良い。

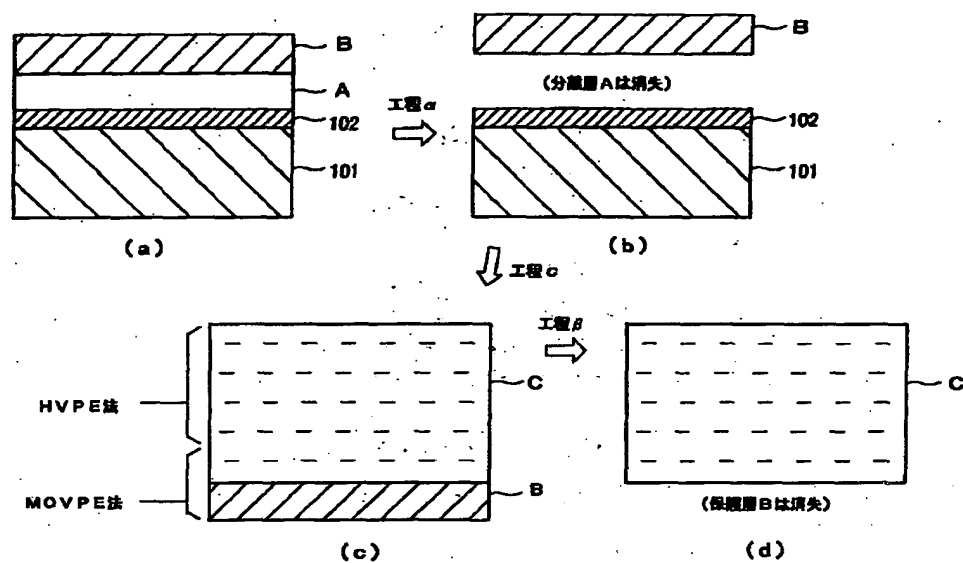
【0044】以上の製造工程により、膜厚の半導体結晶層C（GaN膜）の成膜前に、下地基板を保護層Bから分離できるので、下地基板（サファイア基板101）との格子定数差や熱膨張係数差等に基づいた応力に伴う転位やクラックが膜厚の半導体結晶層C中に発生せず、高品質な半導体結晶層Cが得られる。

【0045】（第2実施例）図3は、本第2実施例における各主要工程前後のIII族窒化物半導体の積層構成を表す断面図である。本第2実施例は、上記の第1実施例の製造方法を基本とし、保護層積層工程bの後に、前記のGa<sub>0.80</sub>In<sub>0.20</sub>Nから成る膜厚約10 $\mu$ mの保護層Bの上に、更に、約900℃程度でGaN層C'（キャップ層C'）を20 $\mu$ m成長させて、その後1000℃程度に昇温し、それから中間に位置する分離層Aを蒸発させて、「サファイア基板101とAlNバッファ層102から成る下地基板側」と「GaN層C'と保護層Bから成る新たな結晶成長基板側」とを分離するものである。

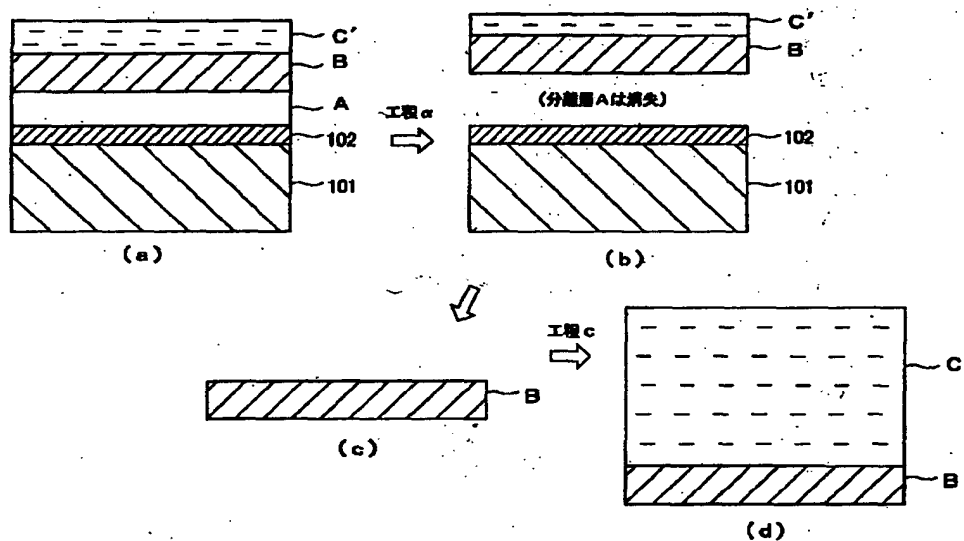
【0046】例えば、以上の様な方法によれば、上記の



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE11 BE15 DB01 ED06  
EF01 FJ04 TK11

11

キャップ層C' (GaN層C') の保護膜としての働きにより、900～1000℃付近で熱分解等によるダメージを幾分受けがちな保護層Bの結晶性を比較的安定に保ちつつ、半導体結晶層Cを結晶成長させる単結晶成長工程cを順調或いは良好に開始することが、可能又は容易となる。

【0047】このキャップ層C'の組成、成長温度及び膜厚は、半導体結晶層Cの結晶成長が開始される時点までに、このキャップ層が熱分解作用により丁度過不足無く消失される様に設定しておくことが望ましい。この様なキャップ層C'の積層及び消失により、熱処理等の高温下においても、保護層Bの表面(半導体結晶層Cの結晶成長面)の結晶性を十分良質に維持しておくことができ、よって、半導体結晶層Cをより確実に良質な単結晶にすることができる。

【0048】例えば上記の様に、一般に、キャップ層C'の組成を半導体結晶層Cの組成と略同じ組成に設定しておく方法が有効である。これにより、キャップ層の一部が完全に消失し切らずに、保護層B上に一部残った場合にも、高品質の半導体結晶層Cの結晶成長を開始又は継続することができる。

【0049】また、キャップ層C'として、半導体結晶層Cと略同組成のIII族窒化物系化合物半導体を半導体結晶層Cの結晶成長温度 $T_c$ よりも低い成長温度で結晶成長させる方法も有効である。この様な方法によれば、半導体結晶層Cの結晶成長温度 $T_c$ 付近において、キャップ層C'を比較的容易に消失させることが可能となる。このため、キャップ層C'が熱分解作用により丁度過不足無く消失される様に設定しておくことが比較的容易になる。また更に、半導体結晶層Cとキャップ層C'

12

とが同組成のため、キャップ層C'の一部が完全に消失し切らずに、保護層B上に一部残った場合にも、高品質の半導体結晶層Cの結晶成長を開始(或いは継続)することが可能或いは容易となる。

【0050】尚、上記の各実施例において、HVPE法は、MOVPE法等にて実施しても良い。即ち、第2の結晶成長法を用いずに、終始1種類の結晶成長法で結晶成長を実施しても良い。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の第1実施例における単結晶成長工程cに至るまでの反応室の温度変化を示すグラフ。

【図2】本発明の第1実施例における各主要工程前後のIII族窒化物半導体の積層構成を表す断面図。

【図3】本発明の第2実施例における各主要工程前後のIII族窒化物半導体の積層構成を表す断面図。

【符号の説明】

- A … 分離層(第1のIII族窒化物)
- B … 保護層(第2のIII族窒化物)
- C … 目的の単結晶層(第3のIII族窒化物)
- C' … キャップ層
- a … 分離層積層工程
- b … 保護層積層工程
- c … 単結晶成長工程
- $\alpha$  … 分離層消失工程
- $\beta$  … 保護層消失工程
- 101 … 下地基板(サファイア基板)
- 102 … バッファ層(AIN層)
- $T_X$  … 分離層消失工程 $\alpha$ における熱処理の温度
- $T_c$  … 半導体結晶層Cの結晶成長温度
- 30  $T_B$  … 保護層Bの結晶成長温度

【図1】

